Ueber einige Derivate

der

Pseudocumylphosphinsäure,

sowie über

die Einwirkung von Methylsenföl

auf

Hydrazinhydrat.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Fritz Gartenschläger

aus Charlottenburg.

Berlin.

Druck der Vaterländischen Verlagsanstalt

1898.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meinen Eltern und meiner Lotte

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0026

Die Anzahl der organischen, namentlich der aromatischen Phosphorverbindungen, in denen eine direkte Bindung des Phosphors an den Kohlenstoff eines Benzolkerns statt hat, wurde, seitdem durch A. Michaelis im Jahre 1873 aromatische Chlorphosphine dargestellt waren, in der folgenden Zeit um viele Verbindungen mit ihren Derivaten bereichert.

So erhielt F. Rothe[1]) das Pseudocumylchlorphosphin und mehrere seiner Abkömmlinge, deren weitere Untersuchung von Uster[2]) unternommen wurde, welcher Nitro- und Chlornitroderivate der Pseudocumylphosphinsäure $C_9 H_{11} PO (OH)_2$ darstellte. Die in der Anmerkung erwähnte Dissertation enthält über ähnliche und verwandte Verbindungen ausführliche Litteraturangaben.

Die Pseudocumylphosphinsäure hat Uster durch einfache Einwirkung von rauchender Salpetersäure in eine Dinitrosäure übergeführt; ferner erhielt er durch direkte Chlorierung eine Monochlorpseudocumylphosphinsäure, welche in eine Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure verwandelt wurde. Wenig Erfolg dagegen hatten Rothe[3]) u. a., durch Chlor und Brom halogen-substituierte Phosphinsäuren zu erhalten, da sich die Phosphinsäuren, wie z. Bsp. die Pseudocumylphosphinsäure, meist unter Bildung von Phosphorsäure und halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen zersetzen.

Es war somit einfach, in der Pseudocumylphosphinsäure beide noch nicht substituierte Wasserstoff-Atome des Benzolkerns durch 1 oder 2 Chloratome oder 2 Nitrogruppen, auch durch ein Chloratom und eine Nitrogruppe zu ersetzen, und demnach auch interessant, zu erfahren, ob durch verdünntere Salpetersäure sich eine einfach nitrierte Säure, wobei ein Wasserstoff-Atom im Benzolkern nicht substituiert ist, darstellen liesse. Es gelang mir, durch vorsichtige Nitrierung in Eisessiglösung das gewünschte Resultat zu

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock, 1892; Ann. d. Chem. 294.
[2]) Uster, Inaug.-Diss. Rostock, 1896.
[3]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock, 1892; siehe auch Ann. d. Chem. 212, 230.

erzielen. Leider ist die Darstellung nur bei grosser Vorsicht und auch dann nur mit geringer Ausbeute zu erreichen, da leicht unveränderte Pseudocumylphosphinsäure zurück erhalten oder sofort die Dinitrosäure oder ein harziges Produkt gebildet wird, das sich nicht zur Krystallisation bringen lässt.

Die Homologen der Phenylphosphinsäure[1]) können durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung oxydiert werden, wobei die Seitenketten in Carboxylgruppen übergehen. Es entstehen wohlcharakterisierte Phosphincarbonsäuren. So geben z. Bsp. Pseudocumyl- und Mesitylphosphinsäure α- oder β-Xylophosphinsäure und weiterhin Methylphtalphosphinsäuren. Auf diese Weise ist es möglich, nach und nach sämtliche CH_3- etc. Gruppen in Carboxylgruppen zu verwandeln. Für mich bestand eine weitere Aufgabe darin, die durch Uster erhaltene Dinitropseudocumylphosphinsäure in gleicher Weise zu behandeln. Wie das Ergebnis zeigte, ging die Ueberführung von CH_3 in COOH auch in der substituierten Phosphinsäure leicht von statten. Durch Oxydation der Dinitropseudocumylphosphinsäure in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhielt ich eine in Wasser sehr leicht lösliche Xylophosphinsäure mit 2 Nitro-Gruppen im Kern. Während diese Säure leicht anorganische Salze bildet, war es nicht möglich, organische zu erhalten. Das Anilinsalz zersetzt sich bald nach der Darstellung, mit Phenylhydrazin fielen die Versuche gänzlich negativ aus. Eigentümlich ist der Säure, dass sie saure, d. h. solche Salze bildet, in denen beide Wasserstoffatome in den OH-Gruppen der Phosphinsäuregruppe durch Ba, Cu etc., dagegen das Wasserstoffatom in der Carboxylgruppe nicht durch jene Metalle ersetzt wird.

Bei der Darstellung der Phosphinsäuren aus dem Benzolkohlenwasserstoff und Phosphortrichlorid nach der Friedel-Crafts' schen Reaktion erhält man meist als Nebenprodukt, oft auch neben dem entsprechenden Phosphin, eine sekundäre Phosphinsäure. So entsteht[2]) aus Pseudocumol neben Pseudocumylphosphinsäure auch eine Dipseudocumylphosphinsäure $[C_6H_2(CH_3)_3]_2$ PO . OH. Sie wurde von Rothe erhalten. Bei dieser Säure untersuchte ich die Einwirkung von Salpetersäure. Die Dipseudocumylphosphinsäure wurde auf gleiche Weise wie die Pseudocumylphosphinsäure behandelt, indem man auf sie rauchende Salpetersäure 12 Stunden lang einwirken liess. Es gelang, 2 verschiedene Nitroderivate, die leicht von einander zu trennen waren, zu erhalten. Jedoch konnte nur das eine vollkommen zur Krystallisation gebracht werden.

---

[1]) Ann. d. Chem. 293, pg. 209.
[2]) Ann. d. Chem. 294, pg. 25.

I.

Oxydation der Dinitropseudocumylphosphinsäure.

Die Dinitropseudocumylphosphinsäure wird nach Uster[1]) dargestellt, indem man gepulverte Pseudocumylphosphinsäure[2]) in der Kälte in rauchende Salpetersäure einträgt, wobei unter lebhafter Reaktion und Entwicklung rotbrauner Dämpfe sogleich Lösung erfolgt. Nach etwa zwölfstündiger Einwirkung verdampft man die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade. Die Säure krystallisiert dann als gelbweisse Masse aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wird. Sie bildet kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 239°. Entgegen der Angabe von Uster gelang es, aus der Mutterlauge weitere Mengen der Säure zu gewinnen. Beim Eindampfen entstand wohl ein gelber, in Wasser leicht löslicher Rückstand, welcher sich jedoch nur so lange leicht löste, als der Rückstand noch freie Säure enthielt. Bei mehrmaligem Eindampfen der Lösung mit Wasser, wobei sich die überschüssige Salpetersäure ebenfalls verflüchtigte, entstand schliesslich noch ein Teil der Säure, welche, wie oben beschrieben, weiter behandelt wurde.

Ausführung der Oxydation.

Im allgemeinen[3]) werden durch Oxydation der Homologen der Phenylphosphinsäure mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung die Seitenketten zu Carboxyl oxydiert, indem wohlcharakterisierte Phosphincarbonsäuren entstehen. So sind unter anderen aus Pseudocumyl- und Mesitylphosphinsäure $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\PO(OH)_2\end{cases}$ die α- oder β-Xylophosphinsäure $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\\PO(OH)_2\end{cases}$ und weiterhin Methylphtalphosphinsäuren $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\(COOH)_2\\PO(OH)_2\end{cases}$ dargestellt worden.

Es wurde versucht, auch die dinitrierte Pseudocumylphosphinsäure in gleicher Weise zu oxydieren. Die Umsetzung erfolgt, wie die Analysen zeigen, nach folgender Gleichung:

$$C_6(CH_3)_3(NO_2)_2PO(OH)_2 + 2\,KMnO_4 = 2\,KOH + 2\,MnO_2 + C_6(H_3C)_2(COOH)(NO_2)_2 . PO(OH)_2.$$

1 Molekül der Säure erfordert demnach zur Oxydation 2 Moleküle Kaliumpermanganat.

---

[1]) Uster, Inaug.-Diss. Rostock 1896, pg. 61.
[2]) Nach Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892 erhalten.
[3]) Ann. d. Chem., 293, pg. 219.

5 g der Dinitropseudocumylphosphinsäure wurden zu dieser Ueberführung einer CH_3-Gruppe in Carboxyl in Kalilauge gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt. Diese wurde in Wasser gelöst und nach und nach zu der alkalischen Lösung zugegossen. Erst wenn ein Teil zur Oxydation verbraucht war und sich die Lösung nahezu entfärbt hatte, wurde ein neues Quantum hinzugethan. Nach ca. 4 Tagen war die Oxydation, die bei einer Temperatur von 60^0 bis 80^0 ausgeführt wurde, beendet. Die vom Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde bis zur völligen Entfärbung angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig koncentrierter Salzsäure versetzt, um die freie Säure zu erhalten. Mit absolutem Alkohol ging wahrscheinlich ein saurer Aethylester der oxydierten Säure in Lösung, während Chlorkalium ungelöst zurückblieb. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Aus dem öligen Ester entstand mit Wasser auf dem Wasserbade durch Verseifung sofort die freie Säure. Nachdem sie auf Thon getrocknet war, wurde sie zur Reinigung in Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, gelöst und die Lösung mehrmals eingedampft. In Alkohol, Benzol und Eisessig löst sich die Säure ebenfalls sehr leicht, in Aether dagegen ist sie unlöslich. Sie bildet eine weisse krystallinische Masse, die beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig verpufft, so dass aus diesem Grunde die Elementaranalyse dieser Verbindung sich schwierig gestaltet und das Erhitzen der Verbrennungsröhre sehr vorsichtig und langsam vor sich gehen muss. Die Säure schmilzt bei 232^0 unter Zersetzung und Abscheidung von Kohle. Für die Analyse reine Substanz erhält man durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung. Sie scheidet sich alsdann in Form zusammengeballter weisser Krystallkügelchen aus.

Analysen:

Zur Verbrennung wurden 0,2412 g Substanz verwandt, wobei 0,2964 g CO_2 = 0,0808 g C und 0,0655 g H_2O = 0,0073 g H entstanden.

Zur Stickstoffbestimmung dienten 0,2013 g Substanz, die bei $13{,}5^0$ C. und 776 mm Druck 14,5 ccm Stickstoff ergaben.

	Berechnet für $C_8H_6(NO_2)_2(COOH).PO(OH)_2$	Gefunden
C =	33,75 %	33,49 %
H =	2,81 „	3,02 „
N =	8,75 „	8,67 „

Baryumsalz.

Aus der farblosen ammoniakalischen Lösung der Säure fällt $BaCl_2$ ein krystallinisches weisses Salz, welches auf Thon getrocknet

wird. Es ist in Wasser und Alkohol fast völlig unlöslich. Beim Erhitzen auf einem Platinblech färbt es sich erst braun, dann verpufft es lebhaft unter Abscheidung von Kohle. Die Analyse ergab, dass nur 1 Atom Baryum im Salze enthalten war. Das Baryumsalz fällt am reinsten nieder, wenn man die freie Säure in Ammoniak löst, das überschüssige NH_3 abdampft und mit Ba Cl_2 fällt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird dieser mit viel Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet.

Analyse:

0,1965 g Substanz ergaben 0,0998 g Ba SO_4
= 0,0587 g Ba.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_6 (NO_2)_2 (COOH) PO\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Ba$	
Ba = 30,11 %	29,87 %.

Kupfersalz.

Die Säure wird in wässrigem Ammoniak gelöst und das überschüssige NH_3 auf dem Wasserbade verjagt. Zu der neutralen Lösung setzt man Kupfervitriollösung im Ueberschuss, wobei ein grünes Pulver niederfällt. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser

Analyse:

0,2764 g Substanz lieferten 0,0579 g CuO
= 0,0462 g Cu.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_6 (NO_2)_2 (COOH) . PO\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Cu$	
Cu = 16,51 %	16,72.

Silbersalz.

Man erhält das Salz, wenn man die Säure in wässrigem Ammoniak löst und nach Abdampfen des Ueberschusses von NH_3 mit sehr konzentrierter Silbernitratlösung fällt. Es entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der getrocknet sich nach und nach bräunt. Setzt man wie bei der Darstellung des neutralen dinitropseudocumylphosphinsauren Silbers vor der Fällung mit Silbernitrat noch einige Tropfen Ammoniak hinzu, so erhält man keinen Niederschlag. Das Salz ist ziemlich in Wasser löslich. Auf einem Platinblech erhitzt, verpufft es wie die freie Säure unter Abscheidung voluminöser Kohle.

Einwirkung von Anilin.

Zur alkoholischen Lösung der freien Säure setzt man Anilin im Ueberschuss, wobei ein gelbbräunlicher Niederschlag entsteht, welcher nach der Filtration sogleich getrocknet und dann analysiert

wurde. Er zersetzt sich sofort zu einer rotgelben Masse und schmilzt dann bei 250°.

Analyse:

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2003 g Substanz verwandt. Sie ergaben bei 15° C. und 758 mm Barometerstand 16½ ccm N.

Berechnet für	Gefunden
$C_6(CH_3)_2(COOH)(NO_2)_2 . PO < \frac{OH}{OH} . NH_2 C_6 H_5$ (?)	
N = 10, 16	9,6

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Wenn man zur alkoholischen Lösung der Säure Phenylhydrazin im Ueberschuss oder in berechneter Menge hinzufügte, so trat keine Fällung ein. Die Lösung färbte sich nach einigen Tagen rotbraun. Durch Wasser oder Alkohol entstand kein Niederschlag. Dampfte man die Lösung mit Alkohol oder Eisessig auf dem Wasserbade ab oder liess sie am Rückflusskühler einige Zeit kochen, so blieb eine dunkelbraune zähe Masse zurück, die mit Wasser versetzt und dann aufgekocht wurde. In keinem Falle, auch nicht durch Hinzufügen von Xylol etc., konnte ein krystallinischer Körper erhalten werden.

II.

Mononitropseudocumylphosphinsäure.

Die Pseudocumylphosphinsäure löst sich erst in kochender verdünnter Salpetersäure. Kocht man diese Lösung längere Zeit und lässt dann erkalten, so scheidet sich eine gelbliche krystallinische Masse ab, die sich nur schwer in heissem Wasser löst. Beim Abdampfen der Lösung scheiden sich weisse Krystalle ab. Sowohl aus dem Schmelzpunkt jener gelblichen Masse (195/8°), als aus dem dieser Krystalle (208°) und ihrer Krystallform, ergab sich, dass die Pseudocumylsphosphinsäure durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen wird, während sie durch rauchende Säure sogleich in die dinitrierte Säure übergeführt wird.

Man kann die Säure jedoch, wenn auch schwierig und mit geringer Ausbeute, auf folgende Weise erhalten: Die Pseudocumylphosphinsäure ist in kaltem Eisessig etwas, besser beim Erwärmen löslich. Diese Lösung lässt man mit mässig konzentrierter Salpetersäure einige Stunden am Rückflusskühler kochen. Dann wird die ganze Flüssigkeitmenge auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Durch Hinzufügen von Wasser fällt eine krystallinische Masse nieder, die sich in heissem Wasser löst. Beim Erkalten fällt die Säure in Form von schwach gelblich gefärbten feinen Nadeln

nieder, die bei 152° schmelzen. Die Säure verpufft nicht auf einem Platinblech, jedoch entweicht ein dunkelbrauner Dampf beim Erhitzen, nachdem die Masse vorher geschmolzen war.

Es gelingt nicht immer, die Säure so zu erhalten, namentlich nicht, wenn die Salpetersäure zu stark oder zu verdünnt ist. In letzterem Falle entsteht beim Eindampfen oft eine gelbliche harzige Masse, die leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn löslich ist. Einmal glückte es, aus der Lösung einer solchen in Wasser durch wiederholtes Eindampfen schliesslich ein gelbliches Produkt zu erhalten, das auf Thon getrocknet wurde. Nach einigen Tagen war es gänzlich fest geworden und wurde nunmehr in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung fielen die feinen Nadeln der Mononitropseudocumylphosphinsäure nieder.

Analyse:

0,1320 g Substanz gaben bei 14° und 772 mm Barometerstand 6½ ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden
$C_6(CH_3)_3 . H . NO_2 . PO(OH)_2$	
$N = 5{,}71\%$	$5{,}9\%$

III.

Nitrierung der Dipseudocumylphosphinsäure.

Die Dipseudocumylphosphinsäure wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins aus den Chloraluminiumhaltigen Rückständen erhalten, die beim Ausschütteln mit Petroläther zurückbleiben.[1])

Die Bildung erklärt sich nach Michaelis daraus, dass nach der Friedel-Crafts'chen Reaktion neben dem primären Chlorphosphin auch das sekundäre Chlorphosphin entsteht, welches durch Oxydation und Einwirkung von Wasser in die sekundäre Phosphinsäure übergeht. Michaelis und Gleichmann[2]) haben diese Beobachtung auch bei anderen sekundären Chlorphosphinen gemacht, z. Bsp. beim Diphenylchlorphosphin, wobei, wie auch oft bei anderen, nebenbei das entsprechende sekundäre Phosphin entsteht.

Einwirkung von Salpetersäure.

Die gepulverte Dipseudocumylphosphinsäure wird in der Kälte in rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei sogleich unter Rot-

[1]) Ann. d. Ch. 294, pg. 25.
[2]) Ber. chem. Ges. 15, 801.

färbung der Flüssigkeit Lösung und heftige Entwicklung rotbrauner Dämpfe eintritt. Nach ca. 30 Stunden bildet sich eine Krystallkruste an der Oberfläche, worauf die Ausscheidung der Krystalle noch einige Tage fortschreitet. Bemerkt man, dass sich auch beim Schütteln der Flüssigkeit die Menge der Krystalle nicht mehr vermehrt, so wird die Flüssigkeit mit den Krystallen auf dem Wasserbade eingedampft, bis die überschüssige Säure verjagt ist und ein Oel zurückbleibt, in dem die Krystalle suspendiert sind.

Wenn man nicht vorzieht, vor dem Eindampfen die Krystalle mechanisch abzusondern, so gelingt die Trennung der zwei entstandenen Produkte leicht auf folgende Weise: Die ursprüngliche Flüssigkeit wird eingedampft, bis die überschüssige Salpetersäure verjagt ist. Das resultierende Oel mit den Krystallen wird dann in der Kälte mit Wasser übergossen. Hierdurch verwandelt sich auch das Oel in ein festes Produkt, welches in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist, während die anfangs entstandenen Krystalle ungelöst zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird abfiltriert, eingedampft und das entstehende Oel mit Wasser behandelt. Es resultiert ein schwach gelblich gefärbtes Produkt, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Diese Verbindung schmilzt zuerst bei ca. 70°, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 170°. Wird sie noch einmal in Alkohol gelöst und, wie oben beschrieben, weiter behandelt, so schmilzt sie sogleich bei 170°. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Benzol. Durch Aether entsteht ein öliges Produkt, welches durch Alkohol gelöst wird. Sie löst sich ferner in Alkalien und in mässig verdünnter Salpetersäure. Aus dieser Lösung kann die freie Säure wieder rein durch Wasser gefällt werden. Sie ist dann eine weisse käsige Masse, die abfiltriert und auf Thon getrocknet wird. Löst man sie in heisser Sodalösung, so wird sie durch Salzsäure ebenfalls als weisse käsige Masse niedergeschlagen. Uebergiesst man sie mit Ammoniak, so färbt sich die Säure gelb und löst sich beim Erhitzen.

Reaktionen: Die Reaktionen wurden ausgeführt, indem man die Säure in Ammoniak löste, das überschüssige NH_3 auf dem Wasserbade verjagte und nach Verdünnen mit Wasser die Reagentien hinzufügte:

Durch Fällen mit Silbernitrat entsteht ein käsiger weisser Niederschlag, der schnell auf Thon getrocknet werden muss, da er sich, solange er noch feucht ist, leicht an der Luft bräunt. Das gleiche Salz erhält man, wenn es aus der alkoholischen Lösung der freien Säure mit Silbernitrat gefällt, abfiltriert und mit viel Wasser

ausgewaschen wird. Es verpufft wie die freie Säure lebhaft auf einem Platinblech.

Durch Fällen jener Lösung mit Baryum- resp. Calciumchlorid bilden sich weisse käsige Niederschläge.

Mit wässriger Kupfervitriollösung wird ein blaugrüner Niederschlag gefällt.

Mit Eisenchlorid entsteht ein fleischfarbener Niederschlag, der sich an der Luft bräunt, mit Magnesiumsulfatlösung dagegen keine Fällung.

Die in Alkohol schwer lösliche Nitroverbindung entsteht nur als Nebenprodukt. Es gelingt nicht, durch längere Einwirkung, als oben beschrieben, eine grössere Quantität zu erzielen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, löst sich schwer in Benzol. Man kann sie jedoch in Lösung bringen, wenn man sie mit Benzol erhitzt und dann einige Tropfen Alkohol hinzufügt. Sie löst sich dann leicht und fällt in der Kälte aus einem Ueberschuss der Lösungsmischung nicht aus. Man erhält sie erst krystallinisch, wenn die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wird, bis sich etwas auszuscheiden beginnt. Diese Nitroverbindung verpufft auf einem Platinblech äussert lebhaft und schmilzt bei 280° C.

Analyse:

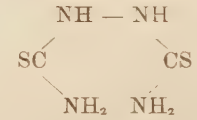
Bei der Verbrennung wurde aus 0,2781 g Substanz 0,4543 g CO_2 und 0,0973 g H_2O erhalten.

Berechnet für $[C_6(CH_3)_3(NO_2)_2]2.POOH$	Gefunden
C = 44,81 %	44,55 %
H = 3,94 „	3,88 „

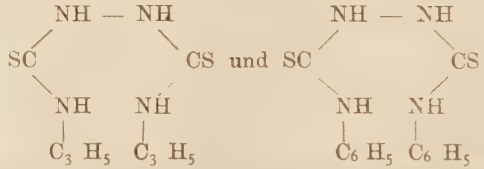
Ueber die Einwirkung von Methylsenföl auf Hydrazinhydrat.

Theoretischer Teil.

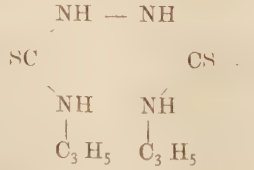
Bei der Einwirkung von einem Molekül Hydrazinhydrat auf etwas mehr wie 2 Moleküle Rhodanammonium erhielten M. Freund und S. Wischewiansky[1]) das Hydrazindicarbonsäuredithiodiamid mit der Formel



und analog mit Allyl- und Phenylsenföl das Hydrazindicarbonsäuredithiodiallyldiamid und -diphenyldiamid:

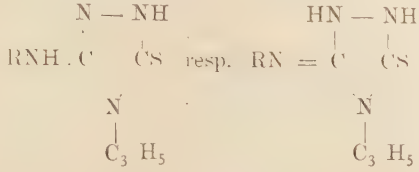


Bei längerem Kochen dieser substituierten Doppelharnstoffe mit Phosgen entwich Schwefelwasserstoff, und es entstanden wohl charakterisierte, gut krystallisierende Körper mit basischen Eigenschaften. Die Reaktion fand z. Bsp. in der Allylreihe nach folgender Gleichung statt:



1) S. Wischewiansky, Ber. chem. Ges. 26, 2877.

Für die so erhaltenen Körper stellten Freund und Wischewiansky die Formel

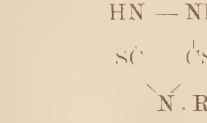


auf, derzufolge die Substanz als Derivat des Triazols erscheint.

Späterhin wurde von Freund[1]) und seinen Schülern beobachtet, dass, wenn man jene Harnstoffe mit konz. HCl kocht, dadurch ebenfalls die Abspaltung von H_2S unter Bildung derselben basischen Verbindungen herbeigeführt werden kann. Gleichzeitig vollzieht sich dabei aber eine andere Reaktion, die durch die Gleichung

$RNH - CS - NH \,.\, NH - CS - NHR = NH_2\,R + C_2\,H_2\,(R)\,N_3\,S_2$

ausgedrückt werden kann. Diese Körper besitzen sauren Charakter und wurden als Dithiourazole von der Formel



aufgefasst. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln verlieren sie 2 H-Atome. Die dabei entstehenden Körper sind entweder als Azoverbindungen oder wahrscheinlicher als Disulfide zu betrachten.

Ich habe die entsprechenden Versuche mit dem Hydrazo-dicarbonthiomethylamid $CH_3\,NH\,.\,CS\,.\,NH - NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,CH_3$ durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Hydrazindicarbonsäuredithiodimethyldiamid.[2])

25 g Methylsenföl löste ich in Alkohol und die entsprechende Menge (22,26 g) Hydrazinsulfat in heissem Wasser. Die letztere Lösung wurde durch 18,15 g Natriumkarbonat neutralisiert und dann zu der alkoholischen Lösung gesetzt. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde die Mischung ca. 15 Stunden unter Abflusskühler ge-

[1]) Freund und Imgart, Ber. chem. Ges. 27,1774.
[2]) Nomenklatur nach S. Wischewiansky.

kocht. Es bildete sich bald ein gelblicher krystallinischer Körper, welcher sich beim Kochen nach und nach vermehrte. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgekocht, um das entstandene Natriumsulfat in Lösung zu bringen. Dann wurde heiss filtriert und der Körper aus heissem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert, wobei er in Blättchen vom Schmelzpunkt 217° erhalten wird. Der Harnstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die Substanz verlor bei 120° nicht am Gewicht.

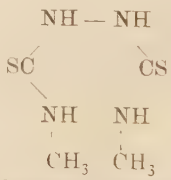
Analysen:

I. 0,2099 g Substanz gaben 0,2063 g Kohlensäure und 0,1088 g Wasser.

II. 0,1820 g Substanz lieferten 51,3 ccm Stickstoff bei 757,8 mm Druck und 22°.

Berechnet für $C_4N_4H_{10}S_2$	Gefunden I.	II.
C = 26,96 %	26,78	—
H = 5,62 „	5,76	—
N = 31,46 „	—	31,92

Analog den entsprechenden Körpern in der Allyl- und Phenylreihe hat die Verbindung die Formel



und ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,CH_3 . N . CS + NH_2 . NH_2 = C_4N_4H_{10}S_2.$$

Die Ausbeute war fast theoretisch.

Einwirkung von konc. Chlorwasserstoffsäure auf Hydrazindicarbonsäuredithiodimethyldiamid.

Der Methylharnstoff wurde mit konz. Salzsäure (vom sp. Gew. 1,19) unter Abflusskühler gekocht, wobei sich unter Entweichen von Schwefelwasserstoff die Substanz langsam auflöste. Beim Erkalten erhält man eine Krystallisation, die aus einem Gemisch von zwei verschiedenen Körpern besteht. Der eine ist das Chlorhydrat einer Base, der andere eine Substanz von saurem Charakter. Behandelt man dieses Gemisch mit Sodalösung, so geht letztere Substanz als Na-salz in Lösung, während die Base aus

ihrem Chlorhydrat abgeschieden wird und durch Filtration getrennt werden kann. Aus dem Filtrat lässt sich durch Ansäuern mit HCl der saure Körper ausfällen.

I.

1-Methylmethylimidothiourazol.

Die erhaltene Base ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, woraus sie umkrystallisiert und in schönen grossen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 177° erhalten wird.

Analysen:

I. 0,1707 g Substanz ergaben 0,2080 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

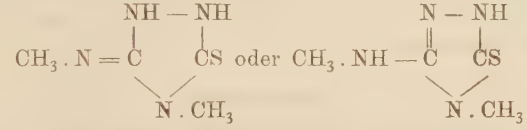
II. 0,1564 g Substanz lieferten 51,0 ccm Stickstoff bei 14° und 766 mm Barometerdruck.

III. 0,4074 g Substanz gaben 0,6529 g $BaSO_4$.

Zusammenstellung:

Berechnet für $C_4N_4H_8S$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C = 33,33 %		33,22	—	—
H = 5,56 „		5,39	—	—
N = 38,89 „		—	38,7	—
S = 22,22 „		—	—	22,00
100,00 %				

Die Analysen zeigen, dass die Base aus dem angewendeten Harnstoff durch Abspaltung von H_2S entstanden ist. Für ihre Konstitution kommt eine der Formeln



in Frage.

Es wurde versucht, diese Base in den bei ihrer Darstellung nebenbei entstehenden und später zu beschreibenden sauren Körper (oder umgekehrt) zu verwandeln. Dabei wurde angenommen, dass der eine als intermediäres Produkt bei der Darstellung des andern entstehe:

a) Den sauren Körper kochte ich 3 bis 4 Stunden mit konz. Chlorwasserstoffsäure, dampfte alsdann zur Trockne ein und trocknete die Substanz auf Thon. Eine Veränderung war nicht eingetreten.

b) 1 g Base wurde einige Stunden mit konc. Salzsäure (sp. Gew. 1,19) im Ueberschuss gekocht. Der beim Erkalten der Flüssigkeit herauskrystallisierende Körper ist leicht löslich in kaltem Wasser

und schmilzt bei 232°. Behandelt man dieses Produkt mit Sodalösung, so entsteht die Base wieder, so dass sich also durch das Behandeln mit der Säure nur ihr Chlorhydrat gebildet hatte.

c) Auch wenn man die Base mit konc. Salzsäure in ein Rohr einschliesst und 4 Stunden bei 125° erhitzt, entsteht nur das Chlorhydrat. (Ueber das Verhalten der Base unter gleichen Bedingungen, nur bei erhöhter Temperatur, s. weiter unten.)

Eine andere Darstellung der Base.

Die bei 177° schmelzende Base entsteht auch, wenn man den Harnstoff in einem Kölbchen mit Phosgen (in Toluol) übergiesst und ca. 2 Stunden unter dem Abflusskühler kocht. Aus dem beim Erkalten erhaltenen und gut getrockneten Rückstand gewinnt man die Base durch Behandeln mit Soda. Sie wird wieder aus Wasser umkrystallisiert.

Es gelang nicht, die Verbindung aus Harnstoff durch Einwirkung anderer Säuren bei gleichen Bedingungen wie mit Salzsäure darzustellen. So fiel ein Versuch z. Bsp. mit Eisessig negativ aus. Trotz mehrstündigen Kochens war der Harnstoff unverändert geblieben; nur wenig hatte sich in der Säure gelöst.

Behandlung der Base mit Salpetersäure.

1 g Base wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann die Lösung gekocht. Beim Erkalten fiel eine weisse krystallinische Masse, das Nitrat der Base, nieder, welches sich leicht in Wasser löst. Es schmilzt bei 190°, nachdem bei 170—175° eine braune Färbung eingetreten war.

Chlorhydrat.

Das Chlorhydrat entsteht bei der Darstellung der Base aus Harnstoff und Salzsäure oder Phosgen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert zum Teil in hexagonalartigen Täfelchen, zum Teil als Säulen. Es sind anscheinend hemiëdrische Formen, welche dem monoklinen oder triklinen System angehören. Es schmilzt bei 232°.

Analysen:

I. 0,2090 g der lufttrocknen Substanz verlor, zuerst im Vacuumexsiccator und dann bei 110° getrocknet, 0,0195 g Wasser.

II. 0,1852 g Substanz ergaben 0,1453 g Ag Cl.

Nach dem Ergebnis der Chloranalyse bildet die Base ein Salz mit einem Molekül H Cl.

Berechnet für	Gefunden
$C_4 N_4 H_8 S + H Cl + H_2 O$	
$Cl = 19{,}6\%$	19,41%
$H_2 O = 9{,}07$ „	9,33 „

Sulfat der Base.

Beim Versuch, die Base zu reduzieren, wurde ihr Sulfat gewonnen. Die heisse Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wurde mit Zinkstaub versetzt. Nach 24-stündiger Einwirkung kochte ich auf, filtrierte und dampfte ein. Das in der Kälte sich abscheidende Produkt erwies sich als das Sulfat der Base, welches bei 155/6° schmilzt.

Nitrosoverbindung.

Das Chlorhydrat wurde in etwas Wasser gelöst und diese Lösung mit einigen Tropfen Kaliumnitrit versetzt. Die Nitrosoverbindung fällt in schwefelgelben, aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallen nieder, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Sie schmilzt bei 154° und zeigt nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaktion.

Analysen:

I. 0,1329 g Substanz gaben
0,1360 g CO_2
0,0487 g $H_2 O$

II. 0,1611 g Substanz gaben bei 20° und 749 mm Barometerstand 58 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden
$C_4 N_4 H_7 (NO) S$	
$C = 27{,}75\%$	27,92%
$H = 4{,}05$ „	4,07 „
$N = 40{,}47$ „	40,58 „

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

½ g Base wurde mit etwas Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Abflusskühler mehrere Stunden gekocht. Dann fügte ich zu der Flüssigkeit Wasser hinzu und neutralisierte nach einiger Zeit vorsichtig mit Ammoniak. Es krystallisierten dann beim Erkalten lange weisse Nadeln aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 221° schmolzen.

Die Analyse lässt darauf schliessen, dass zwei Atome Wasserstoff durch zwei Acetylgruppen ersetzt sind.

0,1588 g Substanz gaben 34,5 ccm Stickstoff bei 26° und 763 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_4 N_4 H_6 (C_2 H_3 O)_2 S$	
$N = 24{,}55\%$	24,21%

Verhalten der Base gegen Jodmethyl.

3 g Base wurden mit der berechneten Menge Jodmethyl (1 Mol. auf 1 Mol.) im Einschlussrohr bei 100° einige Stunden erhitzt. Als Verdünnungsmittel diente Methylalkohol. Beim Oeffnen des Rohres entwich unter ziemlich starkem Drucke ein brennbares Gas (Methyläther?). Die entstandene Masse krystallisiert aus heissem Wasser in filzigen Nadeln und bildet das jodwasserstoffsaure Salz der methylierten Base vom Schmelzpunkt 248/249°.

Um zu beweisen, dass nicht das Jodhydrat der ursprünglichen Base entstanden war, wurde dasselbe direkt aus ihr durch Auflösen in Essigsäure und Zusatz von Jodkalium hergestellt. Das Jodhydrat der Base ist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Rein bildet es lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 171°.

Um die methylierte Base rein darzustellen, wurde ihr Jodhydrat aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und zu seiner wässrigen Lösung Natronlauge hinzugefügt. Die Base fällt als gelbes Oel nieder, welches mit Aether ausgezogen wird. Nach Verdunsten des Aethers resultiert ein fester Körper, welcher bei 94° schmilzt. Die Base wurde darauf in Alkohol gelöst und zur Lösung soviel Wasser hinzugefügt, dass grade eine Trübung entstand, die Base demnach anfing, sich wieder auszuscheiden. Die Lösung blieb 14 Tage in einem geschlossenen Reagensglase stehen. Es gelang jedoch nicht, auch nicht in der Kälte, die methylierte Base zur Krystallisation zu bringen.

Analysen:

0,2005 g Substanz lieferten 0,1572 g CO_2
0,0651 g H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_4 N_4 SH_7 (CH_3) . HJ$	
$C = 20{,}98\%$	21,27%
$H = 3{,}60$ „	3,80 „

Zur Analyse der methylierten Base wurde das nach Verdunsten des Aethers fest gewordene Oel genommen.

0,2031 g Substanz gaben 63 ccm Stickstoff bei 24° und 769 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_4 H_4 S H_7 (CH_3)$	
$N = 35{,}44\%$	35,21%

Die methylierte Base giebt mit Kaliumnitrit keinen Nitrosokörper.

Entschwefelungsversuch.

1 g Base kochte ich mit viel überschüssigem, frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Quecksilberoxyd mehrere Stunden, ohne dass irgend eine Schwärzung bemerkt werden konnte.

Einwirkung von konz. Chlorwasserstoffsäure auf die Base.

1 g schloss ich mit 15—20 ccm konz. Salzsäure im Rohr ein und erhitzte ungefähr 2 bis 3 Stunden auf 150°. Es hatte sich ein fester krystallinischer Körper gebildet, welcher sich sehr leicht in kaltem Wasser auflöste und bei 215° schmolz. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein starker Geruch nach Merkaptan bemerkbar. Die Flüssigkeit, welche sich neben dem festen Produkt vorfand, wurde zur Trockne eingedampft und lieferte dann in schönen Oktaëdern noch ein Quantum des bei 215° schmelzenden Körpers, welcher sich als ein Chlorhydrat des Hydrazins erwies. Die Mutterlauge enthielt Methylamin, welches durch die Isonitrilreaktion nachgewiesen wurde.

Durch Einwirkung der konz. Salzsäure unter Druck war also die Base vollständig in Methylamin, Merkaptan, salzsaures Hydrazin etc. zerlegt worden.

II.

1-Methyldithiourazol.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazindicarbonsäuredithiodimethylamid entsteht ein Gemisch des Chlorhydrates der eben beschriebenen Base und eines Körpers mit sauren Eigenschaften. Letzterer geht beim Behandeln mit Soda in Lösung und wird durch Salzsäure als eine weisse, voluminöse, filzige Krystallmasse vom Schmelzpunkt 187°.

Es kam nun darauf an, die Säure in grösserer Ausbeute zu erhalten. Deshalb wurden folgende Versuche angestellt:

1.) 1 g Harnstoff wurde mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter Druck einige Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war grosser Druck und starker Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die grösste Menge des entstandenen Produktes fand sich in der Salzsäure gelöst. Nach Abdampfen der Salzsäure zog ich mit Alkohol aus, verdunstete diesen und löste die entstandene Masse in wenig Salzsäure. Nachdem durch Behandlung mit Sodalösung die Base ausgefällt war, erhielt ich aus dem Filtrat durch Zusatz von etwas Salzsäure den sauren Körper in grösserer Menge.

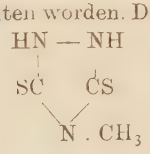
2.) Ich löste den Harnstoff in heisser konz. Salzsäure. Nach mehrstündigem Kochen erhielt ich nach Ausfällen der Base mit Soda

die Säure als Natriumsalz in Lösung. Verdünnte Salzsäure fällt daraus die freie Säure in sehr guter Ausbeute nieder, so dass dieser Weg für den geeignetsten zur Darstellung gehalten werden muss.

Die Säure enthält kein Krystallisationswasser. Nach den Analysen ist sie nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_4 N_4 H_{10} S_2 = CH_3 . NH_2 + C_3 N_3 H_5 S_2.$$

Aus einem Molekül des Harnstoffs ist durch die Salzsäure ein Molekül Methylamin abgespalten worden. Die Verbindung hat die Formel:



A n a l y s e n :

I. 0,2318 g Substanz gaben 0,2110 g CO_2
0,0778 g H_2O.

II. 0,1486 g Substanz gaben 37 ccm Stickstoff bei 750 mm Druck und 18½°.

III. 0,1534 g Substanz gaben 38,5 ccm Stickstoff bei 750 mm Druck und 20°.

IV. 0,6425 g Substanz lieferten 0,6424 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3N_3H_5S_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C =	24,51 %	24,82 %	—	—	—
H =	3,41 „	3,73 „	—	—	
N =	28,57 „	—	28,2 %	28,0 %	—
S =	43,51 „	—	—	—	43,04 %
	100,00 %				

Salze der Säure.

Das Natriumsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser. Es krystallisiert in schönen grossen, etwas gelblichen Krystallen und schmilzt bei 83°. Bei Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung fällt die freie Säure aus.

A n a l y s e n :

I. 0,2140 g Substanz gaben 0,1450 g CO_2
0,0327 g H_2O.

II. 0,1428 g Substanz gaben 0,1043 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_3N_3H_3S_2 . Na_2$		Gefunden I.	II.
C =	18,8 %	18,5 %	—
H =	1,57 „	1,7 „	—
Na =	24,08 „	—	23,7 %

Die übrigen Salze entstanden durch Zusatz von Salzlösungen zu der wässrigen Natriumsalzlösung:

Das Silbersalz (mit $AgNO_3$) ist schwach gelb gefärbt, welche Farbe durch einen Tropfen Ammoniak intensiver wird und bei Ueberschuss von Ammoniak wieder verschwindet. Das Salz löst sich weder in heisser wässriger oder ammoniakalischer Lösung, noch wird es geschwärzt.

Das Kupfersalz, mit $CuSO_4$ gefällt, zeigt eine schmutzig gelbgrüne Färbung.

Das Bleisalz (mit $Pb(NO_3)_2$) ist ein schön intensiv gelbgefärbtes Salz, welches sich nicht in Wasser löst.

Das Baryumsalz (mit $BaCl_2$) ist weiss und leicht löslich in Wasser.

Das Cobaltsalz (mit $Co(NO_3)_2$) ist dunkelgrün.

Mit Eisenchlorid entsteht zuerst anscheinend ein blauschwarzes Salz. Dieses färbt sich bald gelb. Es tritt Oxydation ein. Der oxydierte Körper löst sich in Salzsäure und fällt durch Soda als gelbe Krystalle wieder aus.

Entschweflungsversuch.

Die Säure zeigt trotz längeren Kochens mit gut ausgewaschenem Quecksilberoxyd, zu diesem Zweck frisch gefällt, keine Veränderung.

Einwirkung von Kaliumnitrit.

Je nach der Behandlungsweise entstehen mit Kaliumnitrit zwei verschiedene Produkte:

1. Dinitrosokörper.

Die Säure wird in heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit KNO_2 versetzt. Setzt man noch einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung und ein schwefelmilchartiger Niederschlag auf. Erhitzt man darauf etwas, so verschwindet der Niederschlag, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt ein krystallinisches Produkt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert und bildet prachtvolle hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Sie sind in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich.

Den Körper erhält man auch auf folgende Weise: Die Säure wird in heissem Wasser gelöst. Wenn die Lösung soweit erkaltet ist, dass die Säure grade auszuscheiden beginnt, werden einige Tropfen konz. Salpetersäure hinzugefügt. Nach kurzer Zeit tritt schweflige Trübung und bald darauf Gasentwicklung ein. Ein Oel scheidet sich aus, das, mit Wasser gekocht, bald fest wird. Aus Alkohol

umkrystallisiert, entstehen schöne gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Die Analysen zeigen, dass für zwei Atome Wasserstoff zwei Nitrosogruppen eingetreten sind.

Analysen:

I. 0,1859 g Substanz lieferten 0,1189 g CO_2
0,0329 g H_2O.

II. 0,1042 g Substanz lieferten 32 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 23°.

Berechnet für $C_3N_3S_2H_3(NO)_2$	Gefunden
C = 17,56 %	17,43 %
H = 1,46 „	1,9 „
N = 34,14 „	34,23 „

2. Azokörper.

Die Säure wird in Soda gelöst und die Lösung mit Kaliumnitrit versetzt. Auf Zusatz von Säure entsteht ein grüngelber Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 181°.

Analyse:

0,1789 g Substanz gaben 46,6 ccm Stickstoff bei 756 mm Druck und 24°.

Berechnet für $C_3S_2N_3H_3$	Gefunden
N = 28,96 %	29,05 %

Wenn man in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Azokörpers Schwefelwasserstoff leitet, so wird jener durch das Schwefelammonium wieder zur Säure reduziert, welche aus der Lösung durch Salzsäure zu fällen ist.

Litteratur-Zusammenstellung

über

Hydrazinverbindungen der aliphatischen Reihe.

Seit der Entdeckung des Diamids $NH_2 . NH_2$ hat man diese interessante Verbindung nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht und Abkömmlinge derselben dargestellt, so dass es angebracht erscheint, die Litteratur über bisher studierte Hydrazinverbindungen zusammenzustellen.[1]) Die Derivate des Phenylhydrazins sind dabei ausser Betracht geblieben.

Darstellung.

Schon eine Reihe von Jahren war das Phenylhydrazin und andere Benzolderivate des Hydrazins bekannt und untersucht worden, ohne dass die Mutteršubstanz aller dieser Verbindungen gefunden und dargestellt werden konnte. Im Jahre 1887 gelang es Curtius, das Diamid aus organischen Verbindungen abzuscheiden[2]):

Durch Behandeln von diazoessigsaurem Aethyl mit heisser konz. Kalilösung bekam er das K-salz einer neuen Diazosäure der fetten Reihe in grossen gelben Prismen. Zum Unterschiede von andern Diazoverbindungen der fetten Reihe entwickelt es in wässriger Lösung auf Zusatz von Säuren keinen Stickstoff, sondern scheidet sich unverändert daraus in glänzenden gelben Tafeln wieder ab. Wenn man es mit $H_2 SO_4$ erhitzt, verschwindet die gelbe Farbe, ohne dass auch jetzt Stickstoff entweicht; beim Abkühlen entstehen kleine farblose Krystalle: das Sulfat der lange gesuchten Base Diamid $(N_2 H_4 . H_2 SO_4)$[3]). Durch Zusatz von $Ba Cl_2$ entsteht daraus das Hydrochlorid $N_2 H_4 . 2 HCl$. Das freie Diamid ist durch Erhitzen seiner Salze mit Alkalien darstellbar.[4])

[1]) Ber. chem. Ges. 29, 759—83; Chem. Centralbl. 1896 I. 1267.
[2]) Ch. Centrbl. 87, 886; Ber. chem. Ges. 20, I. 1632.
[3]) Wegen Constitution vgl. Brühl, Ber. chem. Ges. 30, 162—72; Ch. Centrbl. 97, I. 534; auch. Jour. f. pr. Chem. 42, 521; 50, 318.
[4]) Chem. Centrbl. 89, II. 719. (D. R.-P. 47 600 vom 7. Aug. 1888, Kl. 12).

Als Curtius den Gang der Entwicklung untersuchte[1]), fand er folgendes: Wirken Aetzalkalien auf Diazoessigäther, so enstehen Salze der Triazoessigsäure $C_3 H_3 N_6 (COO R)_3$. Diese Säure spaltet bei 60° ihre Carboxyle als CO_2 unter Zurücklassuug von $C_3 H_6 N_6$ ab, so dass sie als Tricarbonsäure dieses Körpers betrachtet werden kann. Durch salpetrige Säure entsteht aus der Triazoessigsäure Triazooxyessigsäure $C_3 H_3 N_6 O_3 (COOH)_3$, die bei 140° verpufft. Kocht man dagegen die Säure mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfällt sie in CO_2, $CH_2 O_2$ und $N_2 H_4$[2]):

$$C_3 H_3 N_6 (COOH)_3 + 6 H_2 O = 3 CO_2 + 3 H . COOH + 3 N_2 H_4,$$

Triazoessigäther entsprechend in Oxaläther und Hydrazin.

Hydrazin wurde ferner erhalten[3]):

1. durch Reduktion von Diazoessigester mit Zinkstaub und Eisessig,
2. durch Kochen der Additionsprodukte von Diazoessigester mit Estern ungesättigter Säuren.

Ferner stellten Curtius und Jay[4]) Diamid aus Aldehydammoniak dar: Lässt man auf diese Verdindung salpetrige Säure einwirken, so entsteht Paraldimin, welches leicht $H_2 O$ aufnimmt:

$$C_5 H_{11} O_2 . C\begin{matrix}H\\<\\NH\end{matrix} + H_2 O = C_5 H_{11} O_2 . C\begin{matrix}H\\<\\O\end{matrix} + NH_3.$$

Aus dem Paraldimin erhält man leicht das Nitrosamin, welches in ätherischer Lösung durch wenig feuchtes HCl . Gas zerfällt:

$$C_5 H_{11} O_2 . C\begin{matrix}H\\<\\N . NO\end{matrix} + H Cl + H_2 O = C_5 H_{11} O_2 . C\begin{matrix}H\\<\\NH . HCl\end{matrix} + NOOH.$$

Durch Reduktion der Nitrosoverbindung mit Zn und $H_2 SO_4$ entsteht das Sulfat des Hydrazins $N_2 H_4 . H_2 SO_4$, in ätherischer Lösung dagegen Amidoparaldimin $C_5 H_{11} O_2 . C\begin{matrix}H\\<\\N . NH_2\end{matrix}$ welches durch Säuren in Paraldehyd und $N_2 H_4$ gespalten wird.

Die Badische Anilin-Fabrik[5]) erhielt Diamid, indem sie auf Guanidin Salpetersäure einwirken liess. Dadurch entstand Nitroguanidin, welches zu Amidoguanidin[6]) reduciert wurde. Dieses spaltete sich hydrolytisch in CO_2, NH_3 und $N_2 H_4$:

$$H_4 CN_3 . NH_2 . HCl + 3 Na OH + H_2 O = Na_2 CO_3 + Na Cl + 2 NH_3 + N_2 H_4 . H_2 O.$$

[1]) Chem. Centrbl. 88, 1612; 89, 216; Ber. chem. Ges. 22c, 522.
[2]) Journ. f. pract. Ch. 39, 27—58; Ber. chem. Ges. 22 c. 154, 196.
[3]) Ber. chem. Ges. 21, 2657; Jour. f. pr. Ch. 39, 27.
[4]) Chem. Centrbl. 90, I. 762; Ber. chem. Ges. 23, I. 740 ff., 751.
[5]) Ber. chem. Ges. 1892, 25 c. 237.
[6]) s. auch Thiele, Ann. Ch. 270, 31.

Curtius und Jay[1]) vermischten eine schwachsaure Lösung von Glycinester mit Nitritlösung und reduzierten die ausgeschiedene, wesentlich aus Diazoessigester bestehende Flüssigkeit, ohne diese zu isolieren, direkt. Sie wurde deshalb mit Alkalilauge übersättigt und durch Zinkstaub, Aluminiumspäne etc. in eine Lösung von hydrazoessigsaurem Alkali übergeführt, welches durch Mineralsäuren sogleich in Glyoxylsäure und N_2H_4-salz zerfiel.

Lobry de Bruyn[2]) wollte die freie Base nach der Gleichung

$$N_2H_4 . HCl + NaOCH_3 = NH_2 . NH_2 + NACl + CH_3 . OH$$

gewinnen. Die Fraktionen enthielten in der That N_2H_4. Er bestimmte einige Eigenschaften der Verbindung und die Löslichkeit einiger Stoffe in ihr.

Nach Duden[3]) liefern Hexamethylenamin und salpetrige Säure 2 Nitrosoverbindungen: Dinitrosopentamethylentetramin und Trimethylentrinitrosamin. Beide werden nach Griess und Harrow zu Amidokörpern reduziert, aus denen Mineralsäuren N_2H_4 abspalten. Die Abscheidung aus der Reaktionsmasse erfolgt als Benzalazin oder als Sulfat.

Duden[4]) fand eine Bildungsweise auf anorganischem Wege: Stickoxydkaliumsulfit $K_2SO_3 . N_2O_2$ liefert bei vorsichtiger Reduktion in alkalischer Lösung N_2H_4:

$$\begin{matrix} KSO_3 \\ KO \end{matrix}\!\!\diagup N . NO + H_6 = \begin{matrix} KSO_3 \\ H \end{matrix}\!\!\diagup N . NH_2 + H_2O + KOH$$

$$= K_2SO_4 + N_2H_4 + H_2O.$$

H. von Pechmann[5]) liess $N_2H_4 . H_2SO_4$ auf KCy einwirken. Es entstehen als Zwischenprodukte Alkalisalze einer frei nicht existenzfähigen zweibasischen Säure $[CH_2(SO_3H) . NH(SO_3H)]$. Wenn man in dieser Verbindung den Imidwasserstoff durch NO ersetzte und dann die Nitrosoverbindung reduzierte, entstand N_2H_4.

Quaternäre Hydrazine erhielten Chattaway und Ingle[6]) aus sekundären Aminen und Na:

$$R_2NH + Na = R_2N . Na + H$$

$$2R_2N . Na + J_2 = R_2N . N . R_2 + 2NaJ.$$

Nomenklatur.

Curtius[7]) unterscheidet:

1. Zwei unter sich einfach gebundene N-Atome, welche das 4-wertige Radikal (N — N) repräsentieren, nennt man Azigruppe (am Ende eines Wortes „azin“);

[1]) Ch. Centrbl. 92, I. 359; Ber. chem. Ges. 25c. 235.
[2]) Ch. Centrbl. 1895, I. 829; II. 288; 96, I. 426, 627; Ber. chem. Ges. 28, 3085-7.
[3]) Ch. Centrbl. 95, II. 69 (D. R. P. 80466).
[4]) Ch. Centrbl. 95, I. 376; Ber. chem. Ges. 27, 3498.
[5]) Ch. Centrbl. 95, I. 1094; Patentbl. 16,257. (D. R. P. 79885.)
[6]) Chem. News 72,265/6; Ch. Centrbl. 96, I. 162.
[7]) Ch. Centrbl. 91, II 2. 341; Ber. chem. Ges. 25c. 11.

2. zwei unter sich doppelt gebundene N-Atome (N = N) Azogruppe (am Ende „azon“);

3. ist eines dieser Radikale teilweise oder ganz mit H gesättigt, so tritt vor azi oder azo Hydr —.

Alle diese Verbindungen (Azo-, Diazo-, Hydrazin-) leiten sich demnach vom Hydrazon NH = NH (Diimid, noch nicht dargestellt) oder vom Hydrazin $NH_2 — NH_2$ (Diamid) durch Ersatz von H ab:

1. Primäre oder symmetrisch-sekundäre Hydrazine, erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, -amide, -chloride; Glycolsäureester. Bsp.:

Benzoylhydrazin $C_6H_5\,CO\,NH\,.\,NH_2$;

Methylhydrazincarbonsäure (Amidoglycocoll) $NH_2\,.\,NH\,-\,CH_2\,-COOH$;

symm. Dibenzylhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2\,NH \\ | \\ C_6H_5\,CH_2\,NH \end{matrix}$.

2. Unsymmetrisch-sekundäre Hydrazine, erhalten durch Einwirkung von Aldehyden und Monoketonen auf überschüssiges Hydrazinhydrat z. Bsp.

Benzalhydrazin $C_6H_5\,CH : N\,.\,NH_2$.

3. Tertiäre Hydrazine, aus primären durch Kondensation mit Aldehyden oder Ketonen darzustellen z. Bsp.:

Benzoylbenzalhydrazin $C_6H_5\,CO\,.\,NH\,.\,N : CH\,C_6H_5$.

4. Azine, aus unsymmetrisch-sekundären Hydrazinen mit Aldehyden oder Ketonen oder aus Hydrazinhydrat und Aldehyden oder Ketonen darstellbar:

Benzalazin $C_6H_5\,CH : N\,.\,N : CH\,C_6H_5$.

Benzaläthylidenazin $C_6H_5\,CH : N — N : CH\,.\,CH_3$.

5. Derivate des Azomethylens $CH_2 \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$:

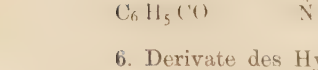
a. mit Alkylen und Acidylen:

Benzoylphenylazomethylen (Form I),

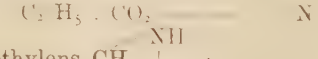
b. mit Alkylen und Carboxylen:

Methylazomethyldicarbonsäureester (II).

I.

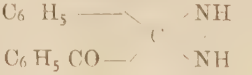


II.



6. Derivate des Hydrazinmethylens $CH_2 \begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown NH \end{matrix}$.

a. mit Alkylen und Acidylen:



b. mit Alkylen und Carboxylen:

$$CH_3 - C \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$$

$$NH - NH$$

7. Derivate des Azoimids $NH \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$:

a. mit Alkylen $C_6 H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$,

b. mit Acidylen $C_6 H_5 NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$.

Eigenschaften.

Curtius[1]) stellte über seine neue Verbindung folgendes fest Das freie Diamid ist ein Gas, welches mit viel Luft gemischt nur schwach riecht. In konz. Zustande reizt es Nase und Luftröhre, zeigt sich jedoch wenig ähnlich dem Ammoniak. Es bildet mit aromatischen Aldehyden und Ketonen schwer lösliche, krystallinische Körper. Die Lösungen seiner Salze entwickeln beim Behandeln mit Salpetersäure Stickstoff. Berthelot und Matignon[2]) bestimmten die Bildungswärme des Diamids und der später zu erwähnenden Stickstoffwasserstoffsäure. Jul. Thomsen[3]) macht Angaben über die Thermochemie des Hydrates nebst einer Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen, desgleichen Brühl[4]) über die Molekularrefraktion und Dispersion.

H. Schulz[5]) fand, dass das Hydrat mit allen Indikatoren ausser Phenolphtaleïn titrierbar ist; bei letzterer zeigt sich kein scharfer Farbenumschlag. Als bestes Reagens eignet sich Lackmus. J. Petersen[6]) bestimmte das Hydrazin in seinen Salzen quantitativ. Eine Verbrennung solcher Verbindung liefert wegen der eintretenden heftigen Zersetzung meist ungenaue Resultate. Die Bestimmung geschieht mit Hilfe von Oxydationsmitteln:

1. mit Fehling'scher Lösung und Bestimmung des $N_2 : N_2 H_4 + O_2 = N_2 + 2 H_2 O$;

2. mit $K Mn O_4$ in schwefelsaurer Lösung durch Titration:

$$17 N_2 H_4 + 13 O = 13 H_2 O + 14 NH_3 + 20 N.$$

---

[1]) Ch. Centrbl. 87, 886; Ber. chem. Ges. 20, I. 1632.
[2]) Ber. chem. Ges. 25c. 63; Ch. Centrbl. 92, I. 165.
[3]) Ber. chem. Ges. 1892, 2. 148; Ch. Centrbl. 92, I. 876.
[4]) Ch. Centrbl. 97, II. 81.
[5]) Ch. Centrbl. 91, III. 1. 404.
[6]) Ch. Centrbl. 93, II. 894; Ber. chem. Ges. 26, 4. 1019.

Andrerseits kann Hydrazinsulfat nach Purgotti[1]) zur Bestimmung einiger Substanzen dienen. Der durch Oxydation entstehende N_2 wird im Apparat von Tiemann und Schultze gemessen. E. Nickel[2]) untersuchte die Farbenreaktionen auf Lignin und einige Aldehyde (Vanillin, Zimmtaldehyd etc.). Jedoch wird durch die Farbenreaktionen die spezielle Natur eines untersuchten Körpers nicht angezeigt. Loew[3]) konstatierte die heftige Giftwirkung des Diamids für Organismen der verschiedensten Art. Dar. Baldi[4]) konnte hinsichtlich der physiologischen Wirkung keine sicheren Schlüsse auf Anwendung in der praktischen Medizin machen. Die Krystallform einiger Salze wurde von Liweh[5]) untersucht.

Verbindungen.

Curtius stellte die prächtig krystallisierenden Salze des Diamids (Mono- und Dichlorhydrat etc.) dar und erkannte die stark reduzierenden Eigenschaften des Hydrats mit der wahrscheinlichen Formel $OH\,NH_3\,.\,NH_3\,OH$, indem es Schwermetalle aus neutralen Salzlösungen abscheidet, wobei Stickstoff frei wird.

Hydrate: Curtius und H. Schulz[6]) nahmen als Ausgangsprodukt das schön krystallisierende Sulfat, welches nach Oebbeke dem rhombischen System angehört. Das Salz $N_2H_4\,.\,H_2SO_4$ wurde in wässriger Lösung mit KOH in einem Silbergefässe destilliert. Dabei entwickelt sich eine beträchtliche Wärmemenge. Bei 119° wird das übergehende Hydrat besonders aufgefangen. Wenig Abänderung der Darstellung zeigt das Verfahren Lobry de Bruyn's[7]). Es zersetzt sich in saurer Lösung mit $PtCl_4$:

$$2\,PtCl_4 + N_2H_4\,.\,H_2O = 2\,PtCl_2 + 4\,HCl + N_2 + H_2O.$$

Diese Zersetzung dient zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung des Hydrates. Hieraus und aus der Bestimmung durch CuO folgt die Formel $N_2H_4\,.\,H_2O$. Die Molekularbestimmung zeigt bei 100° im Vacuum $N_2H_4\,.\,H_2O = 50$. Bei 170° unter dem gewöhnlichen Druck ist die Molekulargrösse halb so gross wie bei 100°. Es tritt also Dissociation in Diamid und Wasser ein. Jene wird bei höherer Temperatur wieder grösser (jedoch stets < 50), in wässriger Lösung annähernd $68 = N_2H_4\,.\,2\,H_2O$. Das Hydrat ist eine lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche unter 739,5 mm Druck bei 118° siedet und sich in geschlossenen Gefässen nicht ver-

[1]) Gaz. chim. ital. 26 II. 559-73; Ch. Centrbl. 97, I. 487.
[2]) Ber. chem. Ges. 26, 4. 831; Ch. Centrbl. 93, II. 763.
[3]) Ber. chem. Ges. 23, II. 3203.
[4]) Ch. Centrbl. 94, I. 823.
[5]) Ch. Centrbl. 90, II. 879.
[6]) Ber. chem. Ges. 24, 256; Ch. Centrbl. 91, III. 1. 141; cf. auch das. 89, I. 216.
[7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas, 14; Ch. Centrbl. 95, II. 288.

ändert. Sie hat einen schwachen eigentümlichen Geruch (wie NH_3) und schmeckt laugenartig, erregt auf der Zunge ein brennendes Gefühl, zieht H_2O und CO_2 aus der Luft an und mischt sich mit Alkohol und Wasser, nicht mit Aether, Chloroform oder Benzol. Kochend greift sie Glas an. Ein Tropfen Hydrat sinkt in Wasser zu Boden. Es färbt rotes Lackmus- und Curcumpapier stark.

Die wasserfreie Base ist aus dem Hydrat nur sehr schwierig darstellbar. Tropft man es auf feingepulvertes Ba O, so tritt starke Erhitzung ein. Beim Destillieren geht aber die angewandte Menge $N_2H_4 . H_2O$ unverändert über. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wird jedoch ein Teil Wasser zurückgehalten. Soviel ist jedoch festgestellt, dass N_2H_4 bei Sommertemperatur ein Gas, mit dem starken Geruch des Hydrates behaftet, ist.

Salze: Auf zweierlei Art entstehen Halogendiammoniumsalze:

1. Freies Hydrat wird mit der Säure neutralisiert;

2. freies Halogen mit Hydrat in alkoholischer Lösung zusammengebracht.

Im 2. Falle wird zunächst ein Teil des Hydrates unter N-Entwicklung zerstört, die entstandene Wasserstoffsäure vereinigt sich mit dem anderen Hydrat zu einem Salz. Nach Fall 1 entstehen Salze mit 2 Molekülen Säure, nach 2 halbhalogenisierte Verbindungen. Die Salze mit 2 Mol. Halogenwasserstoff sind in H_2O löslich, fast unlöslich in Alkohol; die anderen lösen sich in Wasser und in warmem Alkohol. Die ersteren krystallisieren regulär und sind im polaren Lichte isotrop. $N_2H_4 . 2\,Fl\,H$ scheint im Gegensatze zu den anderen Salzen unzersetzt zu sublimieren. $N_2H_4 . 2\,H\,Cl$ (Curtius[1]), Curtius und Jay[2]) entsteht aus H Cl und Hydrat, wie aus Cl und Hydrat. $N_2H_4 . H\,Cl$ entsteht nur durch Erhitzen des Dichlorids auf 160°. Viele andere Salze sind dargestellt: Trihydrazindijodhydrat $N_6H_{12} . 2\,HJ$; $N_2H_4 . 2\,H\,Br$. etc.

Für das Hydrat sind 4 Formeln denkbar:

I.	II.	III.	IV.
NH_2	$NH_2 . OH$	$NH_2 . O$	$NH_2 . H$
|	‖	|	O |
$NH_2 (H . OH)$	$NH_2 . H$	$NH_2 . H_2$	$NH_2 . H$

Für die Monohalogenide sind nur Formeln I und II möglich: $NH_2 . NH_2 . HR$ oder $NH_2 . H = NH_2 . R$; für die Dihalogenide nur III: $NH_2\,R_2\text{-}NH_2 . H_2$ oder $NH_2 . HR\text{-}NH_2 . HR$. Formel I und II haben ihre Vor- und Nachteile. Die Existenz des Trihydrazindijodhydrates lässt sich nach keiner erklären.

[1]) Chem. Centrbl. 1887, 886.
[2]) Chem. Centrbl. 89, I. 216.

Zur Darstellung von Hydrazinsulfat kann man Diazoessigester statt mit Alkali und Metallen auch mit neutralem schwefligsaurem Salze reduzieren. Es entsteht Hydrazoessigester als Sulfosäure. Mit H_2SO_4 erwärmt resultirt Hydrazinsulfat und Glyoxylsäureester[1]). Nach Fock[2]) krystallisiert $N_2H_4 . H_2SO_4$ rhombisch (sphenoïdisch-hemiëdrisch).

Curtius[3]) hat auch Hydrazindoppelsalze dargestellt: $N_2H_4 . HCl . RCl$, $(N_2H_4)_2 . H_2SO_4 . R''SO_4$; Hofmann und Marburg[4]) Verbindungen von Hydrazin und Quecksilbersalzen. R. von Rothenburg[5]) liess Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen einwirken: dabei liefert z. Bsp. Chloressigester Diammoniumchlorid und Stickstoff, Benzoylchorid Benzoylhydrazin, Jodmethyl Diammoniumdijodid $N_2H_4 . 2HJ$, Aethyl- und Isoamyljodid Trihydrazindijodhydrat $3N_2H_4 . 2HJ$. Benzylchlorid giebt $N_2H_4 . HCl$, Dibenzyl Stilben, Toluylen (Hauptprodukt) und Tolan. $CHCl_3$ wirkt nicht, CHJ_3 sehr unbedeutend ein.

Homologe: Hydrazine entstehen allgemein durch Reduktion der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (E. Fischer; Dimethylhydrazin nach Renouf[6]), das Aethylhydrazin durch Reduktion von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff, welcher mit HCl zerfällt. v. Brüning[7]) stellte das Methylhydrazin aus Methylharnstoff dar. Er erhielt zuerst Nitrosomethylharnstoff und daraus die Methylverbindung.

R. von Rothenburg[8]) studierte ferner das Verhalten gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe. Bei Einwirkung auf Oxime wird die Isonitrosogruppe verdrängt und durch die Hydrazogruppe: $N . NH_2$ ersetzt. Daher entsteht aus Acetoxim Dimethylmethylenhydrazon $(CH_3)_2C : N . NH_2$. Die NO- und NO_2-Gruppe wird durch $C_6H_5NH . NH_2$ reduciert: Aus $C_6H_5NO_2$ resultiert $C_6H_5NH_2$ etc.

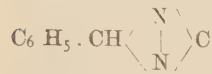
Gattermann und Hölzle[9]) fanden, dass primäre aromatische Hydrazine durch $CuSO_4$ oder Fe_2Cl_6 leicht zugehörige Kohlenwasserstoffe gaben. Das Chlorhydrat des Diamids liefert fast in berechneter Menge den gechlorten Kohlenwasserstoff.

---

[1]) Ch. Centrbl. 36, II. 613 (D. R.-P. 87 131).
[2]) Z. Krystall. 23, 215; Ch. Centrbl. 95, II. 588.
[3]) Chem. Centrbl. 93, I. 697.
[4]) Ber. chem. Ges. 30, 2019—22; Ch. Centrbl. 97, II. 852.
[5]) Ber. chem. Ges. 26, I. 865 ff., Ch. Centrbl. 93, I. 884.
[6]) Ann. d. Ch. 190, 67; 199, 281, 294.
[7]) Ch. Centrbl. 89, II. 591; Ann. d. Ch. 253, 5; cf. auch Harries und Haga: Ber. chem. Ges. 31, 56—64; Ch. Centrbl. 1898, I. 461; von Rothenburg, Ber. chem. Ges. 26, 866.
[8]) Ber. chem. Ges. 26, II. 2060; Ch. Centrbl. 93, II. 812.
[9]) Ber. chem. Ges. 25, 1074; Ch. Centrbl. 92, I. 744.

Kondensationen.

Curtius[1]) brachte das Diamid mit 2 Mol. Aldehyden zur Kondensation zusammen: Benzaldehyd lieferte unter Austritt von H_2O Benzalazin $C_6H_5CH=N.N=CHC_6H_5$ oder



$C_6H_5.CH$ N N $CH.C_6H_5$. Diese Verbindung zerfällt leicht wieder. Natrium reduciert sie zu Benzylamin, Natriumamalgam zu sym. Dibenzylhydrazin $C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5$. Hydrazin und Glyoxal addieren sich direkt, Ketone nur mit freiem Hydrazinhydrat. D. Rosengarten[2]) kondensierte mit Acetylaceton. Er erhielt 3,5-Dimethylpyrazol $C_5H_8N_2$; ferner mit Diacetylessigester und Aethylidenacetessigester. Das Resultat war 3,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureester und durch Verseifung dieses die 3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure. B. Oettinger[3]) erhielt Kondensationen mit Methylacetylaceton und zwar 3, 4, 5-Trimethylpyrazol $C_6H_{10}N_2$, er stellte die Salze und die methylierte Verbindung her; mit Benzaldehyd entsteht 3-Phenylpyrazol[4]). L. Knorr und B. Oettinger[5]) bekamen mit Dimethylacetylaceton 3, 4, 4, 5-Tetramethylpyrazol; B. Sjollema[6]) mit Benzoylaceton 3,5-Phenylmethylpyrazol $C_{10}H_{10}N_2$ und Derivate, mit Acetessigester 3,5-Phenylmethylpyrazol-4-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_2$. E. Fischer und P. Hunsalz[7]), vom Hydrazidoacetal ausgehend, erhielten durch Spaltung mit rauchender Salzsäure den Hydrazidoacetaldehyd $NH_2.NH.CH_2.CHO$ als wasserlösliches Hydrochlorat. Die freie Verbindung konnte wegen ihrer Unbeständigkeit nicht erhalten werden. Mit Phenylhydrazin wird Glyoxalphenylosazon erhalten. Nach A. Smith[8]) ergiebt die Einwirkung auf 1,4-Diketone Hydrazidbildung. Pulvermacher[9]) stellte aus Formaldehyd und Hydrazinhydrat das Formalazin, analog dem Curtius'schen Benzalazin, nebst einigen Derivaten dar. Curtius und Thun[10]) bekamen durch Kondensationen mit Aldehyden und Ketonen vorzugsweise Di- resp. Tetrasubstitutionsprodukte des Azimethylens $CH_2:N.N:CH_2$, unsymmetrisch sekundäre Produkte dagegen beim Eintragen eines Aldehyds oder Ketons in überschüssiges Hydrat (bei Gegenwart von Ba O):

---

[1]) Ber. chem. Ges. 22 c. 134; Ch. Centrbl. 88, 1613; 89, I. 216; J. f. pr. Ch. 50, 311.
[2]) Lieb. Ann. 279, 337-43; Ch. Centrbl. 94, II. 431.
[3]) Lieb. Ann. 279, 244-46; Ch. Centrbl. 94, II. 431.
[4]) Ber. chem. Ges. 28, 696; Ch. Centrbl. 95, I. 920.
[5]) Lieb. Ann. 279, 247/8; Ch. Centrbl. 94, II. 432; 95, I. 910.
[6]) Lieb. Ann. 279. 248-56; Ch. Centrbl. 94, II. 432; cf. ebenda 93, I. 516.
[7]) Ber. chem. Ges. 27, I. 178 und II. 2203; Ch. Centrbl. 94, I. 413; 94, II. 684.
[8]) Lieb. Ann. 289, 310-37; Ch. Centrbl. 96, I. 479.
[9]) Ber. chem. Ges. 26, III. 2360.
[10]) Ber. chem. Ges. 25c. 79; Ch. Centrbl. 92, I. 294.

$$1.\ R.CHO + N_2H_4 = R.CH:N.NH_2 + H_2O$$
$$2.\ R_2:CO + N_2H_4 = R_2C:N.NH_2 + H_2O.$$

Es sind meist höchst unbeständige Basen, welche rasch zerfallen:

$$2\ R.CH:N.NH_2 = R.CHN.NCH.R + N_2H_4.$$

Synthesen von Benzolhydrazinen.

Curtius und Dedichen[1]) fanden Synthesen von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat. Bei Triderivaten des Benzols findet Austausch von Halogen gegen Hydrazinreste statt bei der Stellung 1, 2, 4. Die Gruppe des Azoimids $-N\begin{matrix}\diagup N\\ |\\ \diagdown N\end{matrix}$ wird im Benzolkern reduziert. Zum Verständnis der Einwirkung des Benzonitrils auf Hydrazinhydrat studierten sie die Einwirkung des Diamids auf Cyangas und Acetonitril:

Cyan und Diamid addieren sich zu Carbohydrazimin $\begin{matrix}C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ |\\ |\\ |\\ C\end{matrix}\begin{matrix}NH.NH_2\\ NH.NH_2\\ NH\end{matrix}\end{matrix}$

(cf. auch: Andere Reaktionen.)

Acetonitril reagiert erst bei höherer Temperatur zu Methylhydrazicarbimin

$$H_3C.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\quad HN\\ NH—HN\end{matrix}C.CH_3$$

Mit 1, 2, 4-Dinitrochlorbenzol entsteht 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin; es bildet eine Nitrosoverbindung, welche in 1, 2, 4-Dinitrodiazobenzolimid übergeht $(NO_2)_2C_6H_3\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$

Synthesen von Pyrazolderivaten.

(cf. auch: Kondensationen.)

Balbiano[2]) verwandte das Hydrazinhydrat zur Einwirkung auf Epichlorhydrin und erhielt Pyrazolderivate. Curtius[3]) fand mehrere Pyrazol- und Pyridazolsynthesen mittels Hydrazin: Die Derivate entstehen durch das Diamid aus β- und γ-Ketonsäureestern (Acetessigester, Benzoylessigester, Acetylbernsteinsäureester, Diacetbernsteinsäureester etc.). Pyridazole sind nach Curtius Verbindungen aus γ-Ketonsäureestern, die einen sechsgliedrigen Ring enthalten, welcher eine CH_2-Gruppe mehr als Pyrazol enthält. v. Rothen-

[1]) Chem. Centrbl. 94, II. 841.
[2]) Ber. chem. Ges. 23, I. 1104.
[3]) Jour. f. pr. Ch. 50, 531-4; Ch. Centrbl. 93, I. 697; 95, II. 205-206.

burg[1]) liess auf Diamid Succinylobernsteinsäureester in alkoholischer Lösung einwirken und erhielt Hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolon. Dieses lieferte mit Benzaldehyd Hexahydrobenzo-4-benzal-3,4-dipyrazolon. Cyanessigester[2]) und Diamid geben Cyanacetylhydrazin $N \vdots C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, und daraus entsteht mit Benzaldehyd Cyanacetylbenzalhydrazin etc. Mit Malonnitril, auch wenn er Hydrazinacetat einwirken liess, bildete sich 3,5-Diamidopyrazol.

Versuch der Darstellung von NH=NH.

Nach Thiele[3]) giebt Hydrazinsulfat und Natriumacetat mit Kaliumcyanat Hydrazodicarbonamid $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt zu Azodicarbonamid, welches durch conc. KOH in azodicarbonsaures Kalium $KN_2(COOR)_2$ übergeht. Thiele wollte aus dem Azodicarbonamid $NH_2 CO \cdot N = N \cdot CO \cdot NH_2$ das freie Diimid[4]) darstellen. Jedoch führte kein Versuch zu dem gewünschten Resultat, da er statt Diimid stets N_2 und N_2H_4 erhielt.

Stickstoffwasserstoffsäure.

Es gelang Curtius[5]) nach der Entdeckung des Diamids mit Hilfe dieses Körpers Stickstoffwasserstoffsäure N_3H darzustellen. Auf das Hydrazinhydrat liess er Benzoylglycolsäure einwirken:

$C_6H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,N_2H_4 \cdot 2\,H_2O = C_6H_5CO\,N\,H \cdot NH_2 +$
$NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Hydrazinessigsäure) $+ 3\,H_2O$.

Aus $C_6H_5CO\,NH \cdot NH_2$ ensteht mit salpetriger Säure Nitrosobenzoylhydrazin, das leicht Wasser abspaltet:

$$C_6H_5 \cdot CO\,N\begin{cases}NO\\NH_2\end{cases} \text{ giebt } C_6H_5 = CON\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}$$

Durch Verseifung mit NaOH resultiert dann benzoësaures Natron und N_3H als Natriumsalz:

$C_6H_5CO\,N_3 + 2\,NaOH = C_6H_5CO_2Na + NaN_3 + H_2O$.

Die freie Säure wird als Gas durch H_2SO_4 ausgetrieben.[6]) N_3H ist auch aus N_2H_4 und Diazobenzol dargestellt worden.[7])

Ueber die Hydrazide und Azide organischer Säuren stellte Curtius folgendes fest: Er nennt Säurehydrazide Verbindungen mit der Formel

$$R \cdot CO\,NH \cdot NH_2$$

[1]) Ber. chem. Ges. 27, I. 471; J. f. pr. Ch. 51, 43-79, 140-57; Ch. Centrbl. 94, I. 627; 95, I. 684.
[2]) Ber. chem. Ges. 27, I. 685; Ch. Centrbl. 94, I. 767.
[3]) Ber. chem. Ges. 92, 25c. 785; Lieb. Ann. 271, 127-36.
[4]) Ch. Centrbl. 92, II. 518.
[5]) Ber. chem. Ges. 23, II. 3023; Ch. Centrbl. 90, II. 810, 913.
[6]) Ber. chem. Ges. 24. II. 3341.
[7]) Ber. chem. Ges. 26, 2. 1893.

und Azide = $R.CO.N_3$. Die Hydrazide entstehen allgemein aus Estern und Hydrazinhydrat. Anhydride und Imide verhalten sich anders: So giebt Phtalsäureanhydrid Phtalhydrazid $C_6H_4\begin{cases}CO.NH.\\CO.NH.\end{cases}$

Phtalimid Phtalhydrazin $C_6H_4\begin{cases}C.N_2H_3\\CO\end{cases}O$.

Auch die Säureamide, -chloride und -azide geben Hydrazide. Ebenso stellte er die Regeln für die Darstellung von Sulfohydraziden auf. Die Azide entstehen auch aus konz. HNO_3 und Hydraziden.[1]) Struve[2]) beschrieb das Benzhydrazid genauer. Von Curtius und seinen Schülern folgten viele Abhandlungen über die mannigfachsten Hydrazide und Azide.[3])

Andere Reaktionen.

Reaktionen wurden angestellt mit Diazoverbindungen von E. Nölting und O. Michel[4]),

mit Cyangas von Angelo Angeli[5]): Es entsteht $C_2H_8N_2$ (Carbohydrazimin) =

$$\begin{matrix}NH=C-NH.NH_2\\|\\NH=C-NH.NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}NH_2.C=N.NH_2\\|\\NH_2.C=N.NH_2\end{matrix}.$$

Die erstere Formel ist insofern vorzuziehen, weil sich die leichte Einwirkung auf Aldehyde und Ketone mit ihr besser erklärt. Mit salpetriger Säure entsteht Ditetrazol:

Nach Curtius[6]) geben Hydrazinhydrat mit Säureamiden, -chloriden oder -estern Acidylhydrazin $R.CO.NH.NH_2$. Der Imidwasserstoff ist durch Na und Acetyl ersetzbar, mit Aldehyden und Ketonen entstehen unlösliche tertiäre Hydrazine. Beim Erhitzen entstehen sym.-sekundäre Acidylhydrazine $R.CO.NH.NH.CO.R$ mit Säurecharakter. Aus Harnstoff (s. später) und Hydrazinhydrat entsteht $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$.[7])

[1]) Ber. chem. Ges. 26, 1. 404; Ch. Centrbl. 94, II. 842, 845.
[2]) Ch. Centrbl. 94, II. 845.
[3]) Journ. f. pr. Chem. 51. 180—96, 353—98; 52. 210—71. 433—89; 53. 513—31 54. 66—87. Ber. chem. Ges. 23. 3030; 24. 3343. Ch. Centrbl. 94, II. 842; 95, I. 642, 1023; II. 819, 865, 866; 96. I. 201; II. 427, 731.
[4]) Ber. chem. Ges. 26. I. 88; Ch. Centrbl. 93, I. 390.
[5]) Gaz. chim. ital. 23, II. 101—4; Ber. chem. Ges. 26, 4. 891; Ch. Centrbl. 93, II. 936; 95, II. 868.
[6]) Ch. Centrbl. 93, I. 697.
[7]) cf. auch Ch. Centrbl. 92, II. 402.

Salpetrige Säure wirkt auf primäre Säurehydrazine meist nach der Gleichung:

$$-R.CO.NH.NH_2 + HNO_2 = R.CO N_3 + 2 H_2O -$$

unter Bildung von Acidylazoimid. — Aus sekundären Säurehydrazinen entstehen sekundäre symmetrische Hydrazine, zuweilen Diazoverbindungen.

Einwirkung von Pikrylchlorid giebt nach Attilio Purgotti[1]) Trinitrophenylhydrazin $C_6H_2(NO_2)_3.NH.NH_2$.

v. Rothenburg[2]) erhielt mit Säureimiden Derivate, so mit Phtalimid (n)- Amidophtalimid $C_6H_4\begin{<}{C:N.NH_2}{CO}>O$, aus diesem mit Benzaldehyd (n)- Benzalamidphtalimid. Durch Succinimid wird die Imidgruppe nicht durch die Hydrazogruppe ersetzt.

Durch Einwirkung von Imidoäthern (Pinner)[3]) entsteht $R.C\begin{<}{NH}{NH.NH_2}$ und $R.C\begin{<}{N.NH_2}{NH.NH_2}$. Ammoniakabspaltung führt zu Iminonitril. Mit 2 Molekülen Imidoäther entstehen Hydrazidin und Dihydrotetrazon. Pinner und seine Schüler haben die Einwirkung von Imidoäthern auf Hydrazin nach den verschiedensten Richtungen hin fortgeführt.[4])

Weinsäureester und Hydrazin führen nach v. Rothenburg[5]) zu Tartarylhydrazin

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH(OH).CO.NH.NH_2 \end{array}$$

Einen hydrierten Abkömmling des Pyrazolonnaphtalins konnte er daraus nicht erhalten.

Durch Einwirkung von Hydrazin auf Acetyltetracarbonsäureester bildet sich nach Salomon und Pohl[6]) Dihydrazid (Curtius, Ch. Centrbl. 95, I. 1024), mit Phenyl- und p-Tolylhydrazin Tetrahydrazide.

Curtius[7]) brachte Diamid mit Brenztraubensäure zusammen. Es resultierte α-hydrazopropionsaures Hydrazin

$$CH_3 - C\left[\begin{<}{NH}{.}{NH}\right]COOH.N_2H_4.$$

---

[1]) Gaz. chim. ital. 24, 1. 112-6; Ch. Centrbl. 94, I. 823.
[2]) Ber. chem. Ges. 27, I. 691; Ch. Centrbl. 94, I. 767.
[3]) Ber. chem. Ges. 26, II. 2126; Ch. Centrbl. 93, II. 812.
[4]) Ber. chem. Ges. 27, 984, 994; 28, 465-73; 30, 1871-90, 2006-11; Lieb. Ann. 297. 221-71; 298, 1-53; Ch. Centrbl. 94. I. 999; 95, I. 154, 840, 850; 97, II. 752. 757, 944, 973.
[5]) Ch. Centrbl. 93, I. 802.
[6]) Ch. Centrbl. 95, II. 440; Ber. chem. Ges. 28, 1722—24.
[7]) Ber. chem. Ges. 23, II. 3037; Ch. Centrbl. 90, II. 916.

Thiele und Heuser[1]) erhielten Hydrazinderivate der Isobuttersäure. Durch Reduktion von Nitrourethanammonium erzielten Thiele und Lachmann[2]) Hydrazincarbonsäureester. Aus Hydrazin und aromatischen Glyoxylsäuren entstehen nach Bouveault[3]) Verbindungen nach der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R\,.\,C = N - N = C\,.\,R + H_2O. \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad COOH \qquad\quad COOH \end{array}$$

Traube und Hoffa[4]) reduzierten Isonitraminsäuren zu Hydrazinoessigsäuren.

Hydrazinhydrat und Benzoïn liefern nach Curtius und A. Blumer[5]) Benzoïnhydrazin

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,CH\,.\,OH \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5\,C : N\,.\,NH_2, \end{array}$$

während Desoxybenzoïn unter H_2O-Abspaltung Benzoylphenylmethylenhydrazin $C_6H_5\,.\,CH_2$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5\,C : N\,.\,NH_2 \end{array}$$ ergiebt.

Curtius und Rauterberg[6]) bekamen mit Benzophenon Diphenylmethylenhydrazin. Dieses zerfällt beim Erhitzen in N_2, NH_3, N_2H_4 und Diphenylmethylentetrazon.

Curtius und Thun[7]) liessen Isatin und Phenole einwirken. Mit ersterem erhielten sie Hydrazisatin. Phenol und Hydrochinon lieferten mit dem Hydrat Phenoldiammonium. Purgotti[8]) beschreibt die Einwirkung auf die Aethyläther einiger Nitrophenole und die Synthese des 2, 4, 6-Trinitro-m-äthoxyphenylhydrazins.

Purgotti[9]) studierte ferner die Einwirkung des Hydrazodicarbonamids auf $N_2H_4\,.\,H_2SO_4$. — Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Arabinose erleidet nach Radenhausen[10]) der Zucker eine tiefer greifende Zersetzung. Er erhielt jedoch keine krystallisierenden Produkte. — Cramer[11]) stellte aus dem Hydrat und Chlorcaffeïn Hydrazinocaffeïn dar. — Das Hydrat und Xanthon wirken bei 150°, wie Galewsky[12]) feststellte, fast nicht aufeinander ein.

Curtius und Heidenreich[13]) stellten Versuche mit Harnstoff an:

---

1) Lieb. Ann. 290, 1—43; Ch. Centrbl. 96, I. 645.
2) Lieb. Ann. 288, 269—311; Ch. Centrbl. 96, I. 303.
3) C. r. d. l'Acad. des sciences 122, 1491—93.
4) Ber. chem. Ges. 29, 2729/30; 31, 162—9; Ch. Centrbl. 97, I. 59; 98, I. 618.
5) Jour. f. pr. Ch. 52, 117—37; Ch. Centrbl. 95, II. 533.
6) Ber. chem. Ges. 25c. 81.
7) Ber. chem. Ges. 25c. 81.
8) Gaz. chim. ital. 25, 497—504; Ch. Centrbl. 96, I. 487.
9) Atti R. Accad. 6, 415—20; Gaz. chim. ital. 27, II. 60—67; Jour. f. pr. Ch. 52, 454; Ch. Centrbl. 97, II. 264, 569, 613.
10) Ch. Centrbl. 94, II. 776.
11) Ber. chem. Ges. 27, 3089—92.
12) Ber. chem. Ges. 24, 744.
13) Ber. chem. Ges. 27, I. 55; Ch. Centrbl. 94, I. 422.

1. Aus gleichen Molekülen Harnstoff und Hydrazinhydrat entsteht neben etwas Hydrazidicarbonamid das freie Semicarbazid (Carbaminsäurehydrazid) $NH_2 . CO . NH . NH_2$. (Konstitution nach Thiele und Stange)[1]). Sein Nitrat geht durch Diazotierung in Diazosemicarbazidnitrat über.

2. Aus 2 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Hydrazin entsteht (auch bei direktem Erhitzen von Semicarbazid) dessen Biuret, das Hydrazidicarbonamid

$$H_2N . CO . NH . NH . CO . NH_2.$$

Durch andere Versuche fanden sie:

3. Aus dem Hydrat und Kohlensäureester entsteht Carbohydrazid $NH_2 . NH . CO . NH . NH_2$, welches sich mit 2 Mol. Benzaldehyd zu Benzalcarbohydrazid kondensiert. — Das Ammoniumsalz der Dithiocarbazinsäure $HS . CS . NH . NH_2$ bildet sich aus CS_2 und Hydrazinhydrat in der Kälte.

4. Es bildet sich Hydrazicarbonsäureäthylester[2]) $(NH . CO_2 . C_2H_5)_2$ aus Chlorkohlensäureester und dem Hydrat;

5. Azocarbonsäureäthylester $(NCO_2 . C_2H_5)_2$ durch Einwirkung von konz. HNO_3 auf die Verbindung 4). Wässriges NH_3 erzeugt schon beim Schütteln in der Kälte Thiele's Azocarbonamid $N_2(CO NH_2)_2$.

Pulvermacher[3]) erhielt monoalkylierte Thiosemicarbazide $NH R . CS . NH . NH_2$, indem er auf Hydrazin 1 Molekül Senföl einwirken liess. Diese Reaktion ist weiter studiert worden von M. Freund, Freund und Hempel, Freund und C. Meincke (Formylthiosemicarbazid), Freund und H. Schwarz (4-Aethylthiosemicarbazid), Marckwald und Bott, Marckwald und Sedlaczek.[4])

Ueber die Einwirkung von 2 Molekülen Senföl auf Hydrazin finden sich einige Litteraturangaben im 2. Teile meiner Dissertation, die anderen sind in der Anmerkung angegeben[5]).

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, den Herren Professoren Dr. Michaelis und Dr. Freund für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und das ihr entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Lieb. Ann. 283, 1—46; Ch. Centrbl. 95, I. 338.
[2]) Ch. Centrbl. 94, I. 864.
[3]) Ber. chem. Ges. 26, 2812/3; 27, 613—30; Ch. Centrbl. 94, I., 149, 736.
[4]) Ber. chem. Ges. 28, 74—81; 29, 2483—90, 2914—20, 2920—27; Ch. Centrbl. 95, I. 428; 97, I. 57, 287, 288.
[5]) Wischewiansky, Inaug.-Diss. Berlin, 1894; Ber. chem. Ges. 28, 946—57; Ch. Centrbl. 94, II. 238; 95, I. 1139; 96, I. 1074; Ber. chem. Ges. 29, 850—63.